

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-345405

(43)Date of publication of application : 20.12.1994

(51)Int.Cl.

C01B 3/38  
B01J 8/02  
B01J 8/06  
C01B 3/32  
C01B 3/50

(21)Application number : 05-166349

(71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD  
MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 11.06.1993

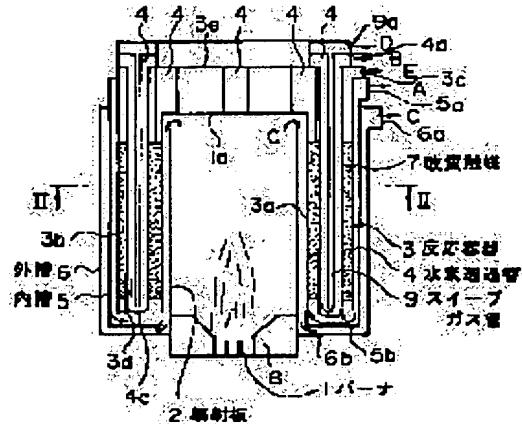
(72)Inventor : SHIRASAKI YOSHINORI  
OOTA HIROKUNI  
UCHIDA HIROSHI  
KURODA KENNOSUKE  
MAKIHARA HIROSHI  
KOBAYASHI KAZUTO

## (54) HYDROGEN PRODUCTION DEVICE

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a hydrogen production device capable of producing high-purity hydrogen by carrying out each reaction in a modifier, a carbon monoxide transformer and a hydrogen purifier collectively.

**CONSTITUTION:** A hydrogen production device is equipped with an upright cylindrical burner 1, a radiating plate 2 covering the burner, a hollow double wall closed reactor 3 arranged annularly at the outer periphery of the radiating plate, plural upright hydrogen permeating pipes 4 which are annularly arranged between the double wall of the reactor, have an outlet of a sweeping gas at the top and are closed at the bottom, a closed inner tank 5 which covers the outer wall and the bottom of the reactor at a fixed interval and has an inlet of a raw material gas and steam, a closed outer tank 6 which covers the inner tank, takes in an exhaust gas of combustion in the burner from the top of the radiating plate, brings the exhaust gas into contact with the inner wall and the bottom of the reactor, raises the exhaust gas along the outside of the inner tank and discharges and a sweeping gas pipe 9 which is coaxially inserted into the hydrogen permeating pipe and is equipped with an exhaust vent 9a of hydrogen and the sweeping gas. A modifying catalyst 7 is packed into the hollow part of the reactor.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-345405

(43)公開日 平成6年(1994)12月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 B 3/38				
B 01 J 8/02	E	8822-4G		
		8/06	8822-4G	
C 01 B 3/32	A			
3/50				

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全6頁)

(21)出願番号	特願平5-166349	(71)出願人	000220262 東京瓦斯株式会社 東京都港区海岸1丁目5番20号
(22)出願日	平成5年(1993)6月11日	(71)出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
		(72)発明者	白▲崎▼ 義則 埼玉県川口市芝西2-29-14
		(72)発明者	太田 洋州 神奈川県平塚市宮松町15-10
		(74)代理人	弁理士 鈴木 弘男

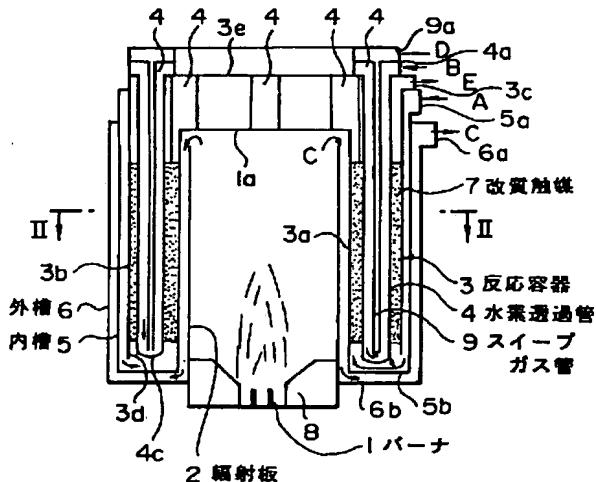
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素製造装置

(57)【要約】

【目的】 改質器、一酸化炭素変成器及び水素精製器における各反応を一つにまとめて実施し高純度の水素を製造することができる水素製造装置を提供すること。

【構成】 直立円筒状バーナ1と、バーナを囲繞する輻射板2と、輻射板の外周に環状に配置された中空二重壁の密閉状反応容器3と、反応容器の二重壁の間に環状に配置され上部にスイープガスの流入口を有し下端が閉じられた複数個の直立状水素透過管4と、反応容器の外壁及び底部を一定の間隙を保持して囲繞し上部に原料ガスと水蒸気の流入口を有する密閉状内槽5と、内槽を囲繞しバーナ内の燃焼排ガスを輻射板の上部から取り入れて反応容器の内壁及び底面に接触させ内槽の外面に沿って上昇させて排出するようにした密閉状外槽6と、水素透過管の中に同軸に挿入され上部に水素及びスイープガスの排出口9aを備え底部が開口したスイープガス管9を有し、反応容器の中空部内に改質触媒7を充填した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素およびまたはアルコール類等から水蒸気改質反応により水素を製造する装置において、直立円筒状バーナと、該バーナを囲繞する輻射板と、該輻射板から一定の間隔を空けて該輻射板の外周に環状に配置され上部にオフガスの排出口を有し底部が開放された中空二重壁の密閉状反応容器と、該反応容器の二重壁の間の中空部内に環状に配置され上部にスイープガスの流入口を有し下端が閉じられた複数個の直立状水素透過管と、前記反応容器の外壁及び底部を一定の間隙を保持して囲繞し上部に原料ガスと水蒸気の流入口を有し且つ反応容器の内壁に接続した底部を備えている密閉状内槽と、該内槽を囲繞し前記バーナ内の燃焼ガスを前記輻射板の上部から取り入れて前記反応容器の内壁及び底面に接觸させ前記内槽の外面に沿って上昇させて排出するようにした密閉状外槽とを具備し、前記水素透過管の中に同軸に挿入され上部に水素及びスイープガスの排出口を備え底部が該水素透過管の底部近くに開口したスイープガス管を設け、前記反応容器の中空部内で前記水素透過管の周囲に改質触媒を充填したことを特徴とする水素製造装置。

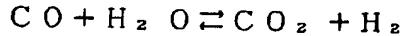
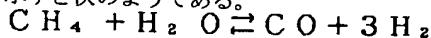
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は炭化水素およびまたはアルコール類を水蒸気改質して水素を製造する装置に関する。

## 【0002】

【従来技術】炭化水素およびまたはアルコール類等より水蒸気改質反応を利用して改質器で水素を製造する方法は工業上広く使用されている。一方、約200°C以下で作動する燃料電池においては、電極の白金などの触媒がCOにより被毒されるため、該燃料電池に供給する水素含有ガス中のCO濃度は、1%以下にする必要がある。200°C以下の比較的低温で作動する燃料電池としては、150~230°Cで作動するリン酸型、100°C以下で作動する固体高分子膜型、アルカリ型などがあるが、特に100°C以下で作動する固体高分子膜型では、燃料電池に供給する水素含有ガス中のCO濃度は10ppm以下にする必要があると言われている。このため、従来の方法により製造した水素を燃料電池用の燃料ガスとするには、当該粗製水素を一酸化炭素変成器及び水素精製器により更に精製して高純度とし(約CO10ppm以下)固体高分子膜型燃料電池(ポリマー燃料電池)に使用することが考えられる。この際生ずる反応は、メタンの例で示すと次のようである。



## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来水素を高純度にするための上記プロセスは工程が複雑であり、装置全体が大型であり、多量の高温熱エネルギーを要し、また、装置の効率が悪く、必然的に水素製造コストが高くなる欠点を有し、都市ガス等から直接固体高分子燃料電池に供給するような高純度の水素を製造することは、経済性も考慮すると極めて困難である。

【0004】このため、水素を選択的に透過する水素分離膜(メンブレン)を改質反応場と共存させることによって改質反応と水素精製を同時に処理するメンブレンリアクタの概念が、すでに特開昭61-17401号および特願平4-321502号などで提案されている。しかしながら、これらの先願では、リアクタの基本原理の提案のみにとどまっており、大型化が容易な実用的リアクタ構成、特に加熱方式、各流体の供給排出法の具体例は示されていない。すなわち、これらの先願では、図3に示すように水素を選択的に透過する水素透過管を内管として、その外部に触媒反応管を外管として同心円筒状に配置し、当該内管と外管の間の円環状空間に改質触媒を充填し、外管壁を適当な熱媒体で、加熱することが示されており、この考えを拡張して大型実用機の構成を考えると、必然的に多管式のリアクタとなり、構造は複雑、重量大、熱容量大、従って起動・停止性および負荷追従性不良等の問題が生じる。

【0005】本発明は上述の点にかんがみてなされたもので、従来のプロセスに使用されていた改質器、一酸化炭素変成器及び水素精製器の反応を一つにまとめて実施し高純度の水素を製造することができるいわゆるメンブレンリアクタ型の実用性高い水素製造装置を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は炭化水素およびまたはアルコール類等から水蒸気改質反応により水素を製造する装置において、直立円筒状バーナと、該バーナを囲繞する輻射板と、該輻射板から一定の間隔を空けて該輻射板の外周に環状に配置され上部にオフガスの排出口を有し底部が開放された中空二重壁の密閉状反応容器と、該反応容器の二重壁の間の中空部内に環状に配置され上部にスイープガスの流入口を有し下端が閉じられた複数個の直立状水素透過管と、前記反応容器の外壁及び底部を一定の間隙を保持して囲繞し上部に原料ガスと水蒸気の流入口を有し且つ反応容器の内壁に接続した底部を備えている密閉状内槽と、該内槽を囲繞し前記バーナ内の燃焼排ガスを前記輻射板の上部から取り入れて前記反応容器の内壁及び底面に接觸させ前記内槽の外面に沿って上昇させて排出するようにした密閉状外槽とを具備し、前記水素透過管の中に同軸に挿入され上部に水素及びスイープガスの排出口を備え底部が該水素透過管の底部近くに開口したスイープガス管を設け、前記反応容器の中空部内で前記水素透

過管の周囲に改質触媒を充填したことを特徴とする。

【0007】

【作用】本発明の水素製造装置は改質触媒、水素透過管（パラジウム薄膜ほか）、加熱用バーナ等で構成された水素透過膜方式改質器であり、炭化水素およびまたはアルコール類から直接高純度水素を造ることができ。すなわち、反応容器の触媒層の中に水素透過管を設けることにより簡単に高純度水素を得ることができ、中央にバーナを設けつつバーナの周囲に輻射板を設けることにより触媒層に熱を効率良く伝え、バーナの燃焼排ガスが原料ガスの流れる内槽の外側を流れるので原料ガスの予熱ができ、スイープガスが触媒層中のガスの流れと対向流となるので効率良く水素を透過する。また、水素透過管により化学平衡をずらし、改質温度（700～800℃）を150～200℃低下させる。

【0008】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

【0009】図1は本発明の水素製造装置の概略構成を示す縦断面図である。

【0010】図2は図1のII-II断面図である。

【0011】環状の耐火材で構築された底部8の中央孔から吹き込まれる都市ガスや天然ガス等の燃料を燃焼させて高温の燃焼排ガスを発生する直立円筒状バーナ1が水素製造装置の中心に設けられている。図1の水素製造装置はその外周に取り付けられるマニホールド類や防護カバー材を取外した状態で示している。

【0012】該バーナ1を中心にして、その外周に円筒形の輻射板2が設けられ、バーナ1の内部の高温ガスはバーナ1の天井板1aと輻射板2の上部周縁の間から外方へ排出されるよう構成されている。

【0013】輻射板2の外周に、この輻射板2から一定の間隙をおいて、内壁3aと外壁3bからなる二重壁構造の反応容器3が配置されている。外壁3bの上端は天井板3eで覆われ、内壁3aの上端はバーナ1の天井板1aに接続し、反応容器3全体が気密状に構成されている。また、反応容器3はオフガスの排出口3cを上部に有し且つ底部3dが開口されている。オフガスは生成したガスから水素を透過除去したものである。

【0014】複数個（図2では8個）の水素透過管4が反応容器3の二重壁構造の内壁3aと外壁3bの間の中空部内にほぼ等間隔に環状にそれぞれ直立状態に配置されている。また、水素透過管4の上端は反応容器3の天井板3eから上方に突出している。この水素透過管4は上部にスイープガスの流入口4aを有し、且つ下端に閉じられた底部4cを有する。スイープガスは水素透過管4で生成した水素を掃気するためのガスである。

【0015】反応容器3の内壁3aと外壁3bの間の中空部内において、水素透過管4の周囲に改質触媒7を充填している。

【0016】スイープガス管9が水素透過管4の中にこれと同軸に挿入されている。スイープガス管9は上部に水素及びスイープガス排出口9aを備え且つ底部が該水素透過管の底部近くに開口している。

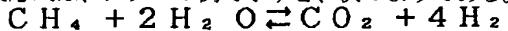
【0017】内槽5が反応容器3の外壁3b及び開口底部3dを一定の間隙をおいて気密状に囲繞するように設けられている。内槽5は上部に原料ガスと水蒸気の流入口5aを有し、且つ反応容器3の内壁3aに接続した底部5bと外壁を備えている。外槽6が内槽5の外壁と底部5bを気密状に囲繞し、水素製造装置の最外部として設けられている。外槽6の底壁6bはバーナ1の外壁に接続されている。外槽6はバーナ1内の高温燃焼排ガスを輻射板2の上部から取り入れて反応容器3の内壁3aと内槽5の底部5bに接触させて流動し、さらに内槽5の外壁に沿って上昇させ、上端に設けた燃焼排ガス排出口6aから排出するように構成している。

【0018】上記構成になる本発明の水素製造装置は次のように作動する。

【0019】バーナ1の中で燃料を燃焼することにより高温の燃焼排ガスを発生する。燃焼排ガスは、矢印Cの方向に、バーナ1の天井板1aと輻射板2の上部周縁の間から輻射板2と反応容器3の内壁3aとの間の環状間隙に流入して内壁3aに沿って下降し、この際、輻射板2により効率良く均等に反応容器3の中の改質触媒7に熱を伝え、さらに、内槽5と外槽6の間を上昇して、外槽6の燃焼排ガス排出口6aから外部へ排出され、この際、内槽5の内部を効率的に加熱し、下降中の原料ガス及び水蒸気を予熱し、さらにその内側の改質触媒7も加熱する。

【0020】原料ガス及び水蒸気が内槽5の中に流入口5aから矢印A方向に流入され、また、スイープガスが水素透過管4の中に流入口4aから矢印B方向に流入される。

【0021】原料ガス及び水蒸気が内槽5の底部から反応容器3の開口底部4cに入り、反応容器3の改質触媒7の中を上昇する間に、燃料ガスの燃焼により発生する熱で炭化水素を水蒸気改質して水素を製造する。この時の反応式は、メタンの例で示すと、次のようである。



【0022】この水素は水素透過管4の中に透過侵入し、ここからスイープガスによりスイープガス管9を通じて排出口9aから矢印D方向に外部へ押し出される。また、反応容器3の中の炭酸ガスのようなオフガスは排出口3cから矢印E方向に外部へ排出される。この際、改質触媒7の中のオフガスの排出流動方向は水素透過管4の中のスイープガスの流入方向に対し対向方向である。その結果、改質触媒7の中の水素を水素透過管4の中へ効率良く透過することができる。

【0023】上記実施例の装置を逆さにして、バーナに燃料を上方から吹き込んで燃焼させ、スイープガスや原

料ガス、水蒸気を下部から流入させ、水素やオフガスを下部から排出するように構成することもできる。

【0023】上記構成の装置に使用できる水素透過管4としては水素を選択的に透過する膜で、かつ耐熱性を有する膜が用いられる。例えば膜厚100μm以上のPdを含有する合金膜または多孔体に膜厚50μm以下のPdを含有する薄膜をコーティングしたものが用いられる。Pdを含有する膜はPd100%またはPdを10重量%以上含有する合金をさし、Pdを10重量%以上含有する合金としてはPd以外にPt, Ph, Ru, IrなどのVIII族元素、Cu, Ag, AuなどのIb族元素を含有するものをさす。上記膜以外にV(パラジウム)を含有する合金膜、例えばNi-Co-V合金にPdをコーティングした膜などが用いられる。また上記多孔体としてはセラミックス製多孔体または金属多孔体が用いられる。これらの多孔体にPdまたはVを含有する薄膜をコーティングする方法としてはメッキなどの液相法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、気相化学反応法(CVD)などの気相法ほか、合金箔を添付する方法が用いられる。

【0024】また、触媒としては第VIII族金属(Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt等)を含有する触媒が好ましく、Ni, Ru, Rhを持持した触媒またはNiO含有触媒が特に好ましい。

#### 【0025】

【実施の具体例】本発明の実施の具体例を以下に説明する。

##### (1) 装置寸法と材質

- ・水素透過管4： 内径16mm×有効長600mm
- ・反応容器3： 内壁3a： 内径180mm×触媒充填高620mm  
外壁3b： 内径250mm×有効長600mm
- ・内層5の最外壁： 内径256mm×有効長600mm
- ・材質： オーステナイト系ステンレス鋼を採用

##### (2) 水素透過管

強度支持部材としては、ステンレス製の金網の多層加圧焼結体の上に、さらに同材質で細い線径の金属纖維による不織布を拡散接合した板材を円筒状に曲げ加工し、さらに継ぎ目部を溶接することで多孔質管を構成したもの用いた。

【0026】さらに、上記多孔質管の外面上に、無電解メッキ法により、パラジウムの薄膜を形成させたもの用いた。

##### (3) 改質触媒

メタン等のスチームリフォーミング触媒としてはNiを含有する平均粒径1mmの触媒を、前述の反応容器3の内壁3aと外壁3bとの間に充填した。

##### (4) 燃料ガス

燃料ガスとしては、都市ガスおよび改質後のガスのうち

水素透過管を透過しなかった残りの部分すなわちプロセスオフガスを用いた。

##### (5) 燃焼側の状態

- ・都市ガス (流量) : 11.7モル/h  
(供給温度) : 25°C
- ・プロセスオフガス (流量) : 97.8モル/h  
(供給温度) : 550°C  
(組成) : H<sub>2</sub> 8.4%、CO 6.3%、CO<sub>2</sub> 55%、CH<sub>4</sub> 7.5%、残部 H<sub>2</sub>O
- ・燃焼空気 (流量) : 326モル/h  
(供給温度) : 420°C
- ・燃焼圧力: 1.05kg/cm<sup>2</sup>

##### (6) プロセスガス側の状態

- ・原料ガス(都市ガス)と水蒸気の混合ガス (流量) : 194モル/h  
このうち都市ガスは57.0モル/h  
(組成) : CH<sub>4</sub> 26.0%、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 1.35%、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 1.59%、n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 0.44%  
残部 H<sub>2</sub>O

- 20 ・改質温度(入口→出口) : 500 → 550°C
- ・改質圧力(入口→出口) : 6.03 → 5.98kg/cm<sup>2</sup>
- ・改質ガス(出口組成) : 前記(5)のプロセスオフガスの組成に同じ

##### (7) 水素透過下流側の状態

- ・入口でのスイープガス(水蒸気を使用)  
(流量) : 140モル/h  
(温度) : 500°C  
(圧力) : 1.21kg/cm<sup>2</sup>  
(組成) : H<sub>2</sub>O 100%
- 30 ・出口でのスイープガス(水蒸気と透過水素の混合ガス)  
(流量) : 358モル/h  
(温度) : 550°C  
(圧力) : 1.13kg/cm<sup>2</sup>  
(組成) : H<sub>2</sub> 61.0%、残部 H<sub>2</sub>O

上述のとおり、図1および図2に示した本発明の装置を用いて、都市ガスを水蒸気改質して水素を生成し、当該水素を水素透過管で選択的に透過させてスイープガスとしての水蒸気に同伴させて外部にとり出すことができた。すなわち、都市ガス57.0モル/hを原料ガスとして送り込み、透過水素が358 × 0.61 = 218.4モル/h得られたことになる。なお、透過水素は水蒸気に同伴されているが、水蒸気は燃料電池の触媒にとって不活性であることから、特に問題とならず、むしろ、加湿を必要とする固体高分子型燃料電池では混入が好都合な成分であり、また触媒被毒成分である一酸化炭素は分析センサーの検出限界以下(1ppm以下)であった。

##### 【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば下

記のような優れた効果が得られる。

(1) 炭化水素およびまたはアルコール類から直接に高純度の水素を造ることができる。

(2) バーナ、輻射板、改質触媒層、水素透過管、スイープガス管、内槽、外槽が効率的に配置され、伝熱性が向上し、発生熱エネルギーが有効に利用され、省エネルギープロセスが実現し、水素製造能力が向上し、装置全体がコンパクトになる。すなわち、多管式の改質装置に比較して大幅に構造が簡素化されている。

(3) 多管式に比べて軽量化されていることから、熱容量が小となり、起動・停止、負荷変更時の応答性が良好となる。

(4) 中央部に火炉を設けていることから、輻射による半径方向の伝熱速度が大きくなり、かつ熱流束分布を均一にし易い。従って、水素透過管と改質触媒の耐熱温度を超過するようなホットスポットの発生を防止しうる。

(5) 燃焼排ガスとプロセスフィードガスを向流で熱交換することで、排熱回収が図られている。このための別置きの熱交換器を設置する必要がない。

(6) 水素透過管内を流通するスイープガスと、改質触媒層内を流れる改質ガスとを水素透過管壁を介して向流接触により物質移動させていることから、改質ガス中水素の回収率を高めると共に、透過ガス中の水素濃度を高くすることを可能としている。

(7) 反応後の分離、精製工程が省略される。

(8) 水素透過管により化学平衡をずらし、改質温度を従来より150～200°C低下させ、装置の製作に使用する材料の選択範囲を拡大し、価格を低廉にし、装置の

耐久性を向上させる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の水素製造装置の概略構成を示す縦断面図である。

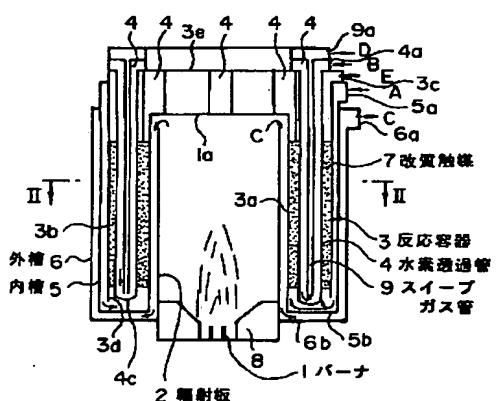
【図2】図1のII-II断面図である。

【図3】従来のメンブレンリアクタ型の水素製造装置の原理図である。

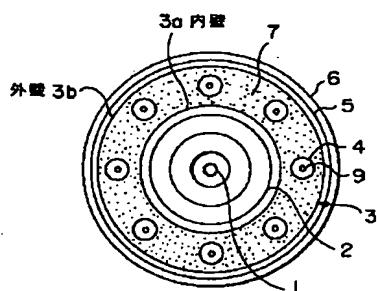
【符号の説明】

1	バーナ
1 a, 3 e	天井板
2	輻射板
3	反応容器
3 a	内壁
3 b	外壁
3 c	オフガス排出口
3 d	開口底部
4	水素透過管
4 a, 5 a	流入口
4 c, 5 b	底部
5	内槽
6	外槽
6 a	排出口
6 b	底壁
7	改質触媒
8	バーナタイル
9	スイープガス管
9 a	スイープガス排出口

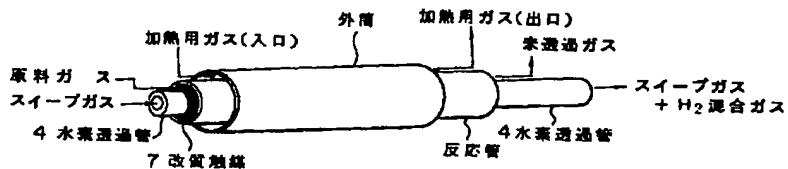
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 内田 洋

神奈川県横浜市緑区あざみ野3-2-15-  
106

(72)発明者 黒田 健之助

東京都新宿区富久町15-1 三菱重工業株  
式会社エンジニアリングセンター内

(72)発明者 牧原 洋

広島県広島市西区観音新町4-6-22 三  
菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 小林 一登

広島県広島市西区観音新町4-6-22 三  
菱重工業株式会社広島研究所内